





邮政编码: 100101 北京市朝阳区北辰东路 8 号汇宾大厦 A0601 北京市柳沈律师事务所 范明娥, 张平元		发文日期 
申请号: 021059071		
申请人: 住友电气工业株式会社		
发明创造名称: 往氮化镓结晶掺杂氧的方法和掺杂氧的 n 型氮化镓单晶基板		

第一次审查意见通知书

1. ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。
☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
2. ☒ 申请人要求以其在:
JP 专利局的申请日 2001 年 04 月 12 日为优先权日,
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,
专利局的申请日 年 月 日为优先权日,
专利局的申请日 年 月 日为优先权日。
☐ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。
☐ 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本, 根据专利法第 30 条的规定视为未提出优先权要求。
3. ☐ 经审查, 申请人于:
年 月 日提交的 不符合实施细则第 51 条的规定;
年 月 日提交的 不符合专利法第 33 条的规定;
年 月 日提交的
4. 审查针对的申请文件:
☒ 原始申请文件。 ☐ 审查是针对下述申请文件的
申请日提交的原始申请文件的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;
年 月 日提交的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;
年 月 日提交的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;
年 月 日提交的权利要求第 项、说明书第 页、附图第 页;
年 月 日提交的说明书摘要, 年 月 日提交的摘要附图。
5. ☐ 本通知书是在未进行检索的情况下作出的。
☒ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。
☒ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):
编号 文件号或名称 公开日期(或抵触申请的申请日)
1 CN1237795A 1999 年 12 月 8 日
6. 审查的结论性意见:
☐ 关于说明书:
☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。



- ☐说明书不符合专利法第 33 条的规定。
☐说明书的撰写不符合实施细则第 18 条的规定。

☐
☒关于权利要求书:

- ☒权利要求 12, 17 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
☒权利要求 1 - 11 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
☐权利要求 不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
☐权利要求 属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
☐权利要求 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
☐权利要求 不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
☐权利要求 不符合专利法第 33 条的规定。
☐权利要求 不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款关于发明的定义。
☐权利要求 不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
☒权利要求 12, 17 不符合专利法实施细则第 20 条的规定。
☒权利要求 13 - 16, 18 - 21 不符合专利法实施细则第 21 条的规定。
☐权利要求 不符合专利法实施细则第 22 条的规定。
☐权利要求 不符合专利法实施细则第 23 条的规定。
☐

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
☐申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
☒专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

☐
8. 申请人应注意下述事项:

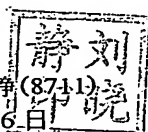
- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的肆个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
(2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
(3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
(4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 3 页, 并附有下列附件:

- ☐引用的对比文件的复印件共 1 份 23 页。 ☐

审查员: 刘晓静

2004 年 12 月 6 日



审查部门 化学发明审查部





第一次审查意见通知书正文

申请号: 02105907.1

如说明书所述, 本申请涉及一种往氮化镓结晶掺杂氧的方法和掺杂氧的 n 型氮化镓单晶基板。经审查, 现提出如下审查意见。

权利要求 1-11 不具备创造性, 不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

1. 独立权利要求 1 请求保护一种往氮化镓结晶掺杂氧的方法, 而这种掺杂氧的方法已是公知的, 如对比文件 1 (CN1237795A) 公开了一种氮化镓单晶衬底及其制造方法, 并给出了以下教导: 将掩模加在 GaAs (111) 衬底上 (在掩模上设有位于有一条边沿 [11-2] 方向的正三角形顶点处的窗; 或在掩模上设有平行于 [11-2] 方向或 [1-10] 方向的多个窗, 作为平行于 [11-2] 方向或 [1-10] 方向的条纹状的掩模), 采用 HVPE 法即以 H_2 作为载气, 利用金属 Ga 和 HCl 制备 GaCl, 然后利用氨生成 GaN, 或者采用 MOC 法即以 H_2 作为载气利用有机金属 Ga 和 HCl 制备 GaCl, 然后利用氨生成 GaN; 利用上述方法是 GaN 缓冲层生长, 再将含有氧或水的 HCl、 NH_3 气作为原料气体, H_2 作为载气, 采用 HVPE 法或 MOC 法生长超过掩模厚度的较厚的 GaN 外延层; 将 GaAs 衬底和掩模除去后制备成 GaN 的独立膜 (参见该对比文件权利要求 5、6 以及说明书第 7 页倒数第 6 行至说明书第 15 页最后一行)。该权利要求请求保护的方法还包括保持住 C 面以外的面、通过该 C 面以外的面往结晶中进行氧的掺杂, 这在对比文件 1 中没有公开。但在生长晶体中选择生长面对所属技术领域的普通技术人员来说是惯用手段, 不必付出创造性的劳动。况且, 选择该权利要求记载的生长面生长并未带来意料不到的技术效果。因此在对比文件 1 的基础上结合所属技术领域的惯用手段得到该权利要求请求保护的技术方案是显然意见的。因此该权利要求请求保护的技术方案不具备突出的实质性特点和显著的进步, 因而该权利要求不具备创造性, 不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。
2. 权利要求 2-5 分别作了进一步限定: 保住某面使氮化镓晶体生长, 通过某一面往结晶中进行氧的掺杂。而在上条审查意见中, 审查员业已指出上述进一步限定的内容对所属技术领域的普通技术人员来说是惯用手段, 不必付出创造性的劳动。况且, 上述选择生长面的技术手段并未带来意料不到



意料不到的技术效果。因此，权利要求 2-5 不具备创造性，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

3. 独立权利要求 6 也请求保护一种往氮化镓结晶掺杂氧的方法，该方法与对比文件 1 的区别也仅在于：选择生长面进行掺杂。鉴于与审查意见 1 相同的理由，该权利要求不具备创造性，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

4. 权利要求 7-11 不具备创造性，理由同审查意见 3。

权利要求 12 和 21 不具备新颖性，不符合专利法第 22 条第 2 款的规定。

5. 独立权利要求 12 请求保护一种氮化镓单晶基板，该单晶基板的特征是独立的含有作为 n 型杂质的氧的非 C 面 n 型氮化镓基板（该权利要求特征部分所记载的其他内容均为方法语言而非晶体基板的特征，不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定，故在此不予评述），而对比文件 1 中公开了这样一种氮化镓单晶衬底：添加有作为表现出 n 型电子传导的掺杂剂的氧，且不具有包含其他材料的衬底部分（参见对比文件 1 的权利要求 1 以及说明书第 7 页倒数第 6 行至说明书第 15 页最后一行）。该权利要求请求保护氮化镓单晶基板为非 C 面，而对比文件 1 则没有具体明确为哪一面。但对于晶体而言，只要组成、晶格和掺杂相同，就肯定是相同晶体，氮化镓单晶基板/衬底的面不同，不会影响到晶体本质。因此，对比文件 1 所公开的氮化镓单晶衬底与该权利要求请求保护的氮化镓单晶基板实质上完全一样的。故该权利要求不具备新颖性，不符合专利法第 22 条第 2 款的规定。

6. 独立权利要求 17 请求保护一种氮化镓单晶基板，该单晶基板的特征是独立的含有作为 n 型杂质的氧的 C 面 n 型氮化镓基板（该权利要求特征部分所记载的其他内容均为方法语言而非晶体基板的特征，不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定，故在此不予评述），而对比文件 1 中公开了这样一种氮化镓单晶衬底：添加有作为表现出 n 型电子传导的掺杂剂的氧，且不具有包含其他材料的衬底部分（参见对比文件 1 的权利要求 1 以及说明书第 7 页倒数第 6 行至说明书第 15 页最后一行）。该权利要求请求保护氮化镓单晶基板为 C 面，而对比文件 1 则没有具体明确为哪一面。但对于晶体而言，只要组成、晶格和掺杂相同，就肯定是相同晶体，氮化镓单晶基板/衬底的面不同，不会影响到晶体本质。因此，对比文件 1 所公开的氮化



镓单晶衬底与该权利要求请求保护的氮化镓单晶基板实质上完全一样的。

故该权利要求不具备新颖性，不符合专利法第 22 条第 2 款的规定。

7. 权利要求 13-16、18-21 均使用方法语言对氮化镓单晶基板作了进一步限定，而不是使用产品特征对所引用的权利要求作进一步限定，因此不符合专利法实施细则第 21 条第 3 款的规定。由于上述权利要求没有记载产品特征，无法与现有产品进行比较，故在此不评述它们的新颖性。

基于上述理由，本申请不能被授予专利权，而且本申请的说明书中也没有记载其它任何可获得专利权的实质性内容，因而即使对申请文件进行修改，本申请也不具备被授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书规定的答复期限内提出具有说服力的理由，本申请将被驳回。



The Patent Office of the People's Republic of China

Address: No. 6 XITUCHENG ROAD, JIMEN BRIDGE, HAIDIAN DISTRICT, BEIJING

Post code: 100088

Applicant: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.	ISSUING DATE:
Agent: Ming'er FAN ; Pingyuan ZHANG	
Application No.: 021059071	
Title: OXYGEN DOPING METHOD OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE AND OXYGEN-DOPED N-TYPE GALLIUM NITRIDE FREESTANDING SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE	

THE FIRST OFFICE ACTION

1. ☒ The applicant filed a request for substantive examination according to Article 35 Paragraph 1 of the Patent Law. Upon this request, the examiner conducted a substantive examination to the above-mentioned patent application.

☐ According to Article 35 paragraph 2 of the Patent Law, Chinese Patent Office decided on its own initiative to conduct a substantive examination to the above-mentioned patent application.

2. ☒ The applicant requested to take

Year 2001 Month 04 Day 12 on which an application is filed with the JP patent office as the priority date.

Year _____ Month _____ Day _____ on which an application is filed with the _____ patent office as the priority date.

Year _____ Month _____ Day _____ on which an application is filed with the _____ patent office as the priority date.

☐ The applicant has submitted a copy of the earliest application document certified by the competent authority of that country.

☐ According to Article 30 of the Patent Law, if the applicant has not yet submitted the copy of the earliest application document certified by the competent authority of that country, the declaration for priority shall be deemed not to have been made.

3. ☐ The applicant submitted the amended document(s) on Year _____ Month _____ Day _____ and Year _____ Month _____ Day _____.

After examination, _____ submitted on Year _____ Month _____ Day _____ is/are not accepted ,

_____ submitted on Year _____ Month _____ Day _____ is/are not accepted,

because said amendment(s) ☐ is/are not in conformity with Article 33 of the Patent Law.

☐ is/are not in conformity with Rule 51 of the Implementing Regulations.

The concrete reason(s) for not accepting the amendment(s) is/are presented on the text of Office Action.

4. ☒ The examination has been conducted based on the application text as originally filed.

☐ The examination has been conducted based on the following text(s):

page(s) _____ of the description, Claim(s) _____, and figure(s) _____ in the original text of the application submitted on the filing day.

page(s) _____ of the description, claim(s) _____, and figure(s) _____ submitted on Year _____ Month _____ Day _____.

page(s) _____ of the description, claim(s) _____, and figure(s) _____ submitted on Year _____ Month _____ Day _____.

5. ☐ This notification was made without search.

☒ This notification was made after search.

☒ The following reference document(s) is/are cited (the reference numeral(s) thereof will be used in the examination procedure thereafter)

NO.	Reference No. or Title	Publishing Date
1	CN1237795A	1999-12-8
2		
3		

6. Concluding comments

☐ on the specification:

- ☐ The contents of the application belong to unpatentable subject matter as prescribed by Article 5 of the Patent Law.
- ☐ The contents of the application do not possess the practical applicability as prescribed by Article 22 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☐ The specification is not in conformity with the provision of Article 26 of the Patent Law.
- ☐ The presentation of the specification is not in conformity with the provision of Rule 18 of the Implementing Regulations.

☒ on the claims:

- ☐ Claim(s) _____ belong(s) to non-patentable subject matter as prescribed by Article 25 of the Patent law.
- ☐ Claim(s) _____ do(es) not comply with the definition of a patent as prescribed by Rule 2 paragraph 1 of the Implementing Regulations.
- ☒ Claim(s) 12, 17 do(es) not possess novelty as requested by Article 22 paragraph 2 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 1-11 do(es) not possess inventiveness as requested by Article 22 paragraph 3 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ do(es) not comply with the provision of Article 26 paragraph 4 of the Patent Law.
- ☐ Claim(s) _____ do(es) not comply with the provision of Article 31 paragraph 1 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 12, 17 do(es) not comply with provision of Rule 20 of the Implementing Regulations.
- ☐ Claim(s) _____ do(es) not comply with the provision of Article 9 of the Patent Law.
- ☒ Claim(s) 13-16, 18-21 do(es) not comply with the provision of Rule 21 of the Implementing Regulations.

The detailed analysis for the above concluding comments is presented on the text of this Office Action.

7. Based on the above concluding comments, the examiner is of the opinion that

- ☐ The applicant should amend the application document(s) in accordance with the requirement as specified in the Office Action.
- ☐ The applicant should, in his observation, expound the patentability of the application, and amend the defects pointed out in the Office Action; or the application can hardly be approved.
- ☒ The examiner deems that the application lacks substantive features to make it patentable. Therefore, the application will be rejected if no convincing reasons are provided to prove its patentability.

8. The applicant should pay attention to the following matters:

- (1) According to Article 37 of the Patent Law, the applicant is required to submit his observations within 4 months upon receipt of this Office Action. If the time limit for making response is not met without any justified reason, the application will be deemed to have been withdrawn.
- (2) The amendment(s) made by the applicant must meet the requirements of Article 33 of the Patent Law. The amended text should be in duplicate, its format should conform to the related confinement in the Guidelines for Patent Examination.
- (3) The applicant and/or the agent should not go to the Chinese Patent Office to interview the examiner without being invited.
- (4) The observation and/of the amended document(s) must be mailed or delivered to the Receiving Section of the Chinese Patent Office. No legal effect shall apply for any document(s) that are not mailed to or reached the Receiving Section.

9. The text of this Office Action contains 3 page(s), and has the following attachment(s):

- ☐ 1 copy of the cited references, all together 23 pages.

☐

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

H01L 29/02

[12] 发明专利申请公开说明书

H01L 21/00 H01L 21/20

H01L 33/00 H01S 3/00

[21] 申请号 99106909.9

[43]公开日 1999年12月8日

[11]公开号 CN 1237795A

[22]申请日 99.5.28 [21]申请号 99106909.9

[30]优先权

[32]98.5.28 [33]JP [31]147716/98

[71]申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 元木健作 冈久拓司

松本直树 松岛政人

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

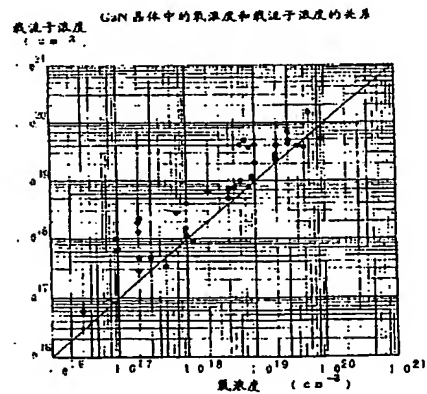
代理人 王以平

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 6 页

[54]发明名称 氮化镓单晶衬底及其制造方法

[57]摘要

本发明提供一种 n 型的 GaN 衬底。使原料气中含有氧,在 GaAs 衬底上使 GaN 外延生长,然后将 GaAs 衬底除去,获得具有与氧浓度成正比的 n 型载流子的 n 型 GaN 的独立膜。



ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种氮化镓单晶衬底, 其特征在于: 添加有作为表现出 n 型电子传导的掺杂剂的氧, 且不具有包含其他材料的衬底部分。

2. 根据权利要求 1 所述的氮化镓单晶衬底, 其特征在于: n 型的载流子浓度为在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的氮化镓单晶衬底, 其特征在于: 氧浓度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 范围内, 而且碳杂质浓度在 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的氮化镓单晶衬底, 其特征在于: Si 浓度在 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

5. 一种氮化镓单晶衬底的制造方法, 其特征在于: 将掩模加在 GaAs (111) 衬底上, 在掩模上设有位于有一条边沿 [11-2] 方向的正三角形的顶点处的窗; 采用 HVPE 法, 即以 H_2 作为载流子气体, 利用金属 Ga 和 HCl 制作 GaCl, 然后利用氨生成 GaN, 或者采用 MOC 法, 即以 H_2 作为载流子气体, 利用有机金属 Ga 和 HCl 制作 GaCl, 然后利用氨生成 GaN; 用上述方法使 GaN 缓冲层生长; 再将含有氧或水的 HCl、 NH_3 气、 H_2 气作为原料和载流子气体, 采用 HVPE 法或 MOC 法生成超过掩模厚度的较厚的 GaN 外延层; 将 GaAs 衬底和掩模除去后制成 n 型 GaN 的独立膜。

6. 一种氮化镓单晶衬底的制造方法, 其特征在于: 将掩模加在 GaAs (111) 衬底上, 在掩模上设有平行于 [11-2] 方向或 [1-10] 方向的多个窗, 作为平行于 [11-2] 方向或 [1-10] 方向的条纹状的掩模; 采用 HVPE 法, 即以 H_2 作为载流子气体, 利用金属 Ga 和 HCl 制作 GaCl, 然后利用氨生成 GaN, 或者采用 MOC 法, 即以 H_2 作为载流子气体, 利用有机金属 Ga 和 HCl 制作 GaCl, 然后利用氨生成 GaN; 用上述方法使 GaN 缓冲层生长; 再将含有氧或水的 HCl、 NH_3 气、 H_2 气作为原料和载流子气体, 采用 HVPE 法或 MOC 法生成超过掩模厚度的较厚的 GaN 外延层; 将 GaAs 衬底和掩模除去后制成 n 型 GaN 的独立膜。

氮化镓单晶衬底及其制造方法

本发明涉及利用 3-5 族氮化物系列化合物半导体的发光二极管和半导体激光器等发光器件用的, 或高输出场效应晶体管用的 GaN 单晶衬底及其制造方法。特别是涉及 n 型 GaN 衬底的制造方法。由于问题在于半导体的传导型, 所以这里将能形成传导型的杂质称为掺杂剂。除此以外的杂质简单地称为杂质, 以示区别。

在 3-5 化合物半导体中容易获得衬底晶体的物质是 GaAs、InP、GaP 等。采用布里兹曼法或丘克拉斯基法能使它们生长成大型的单晶。将单晶晶锭切断后制成衬底。可是至今还没有将 GaN 制成大型单晶的技术。因此不能制造具有实用尺寸的 GaN 衬底晶体。

GaN 由于禁带较宽, 所以能被用作蓝色发光元件材料。由于不存在 GaN 衬底, 所以只能将其他物质作为衬底。可以将 GaN 或其他氮化物混合晶体薄膜重叠在适当的衬底上, 作为蓝色发光元件。由于能使 GaN 在其他物质形成的衬底上生长, 所以可变成异质外延。但由于晶格常数不同, 晶格结构也不同, 在 GaN 薄膜中产生大量的缺陷。可是 GaN 发光二极管与缺陷密度的大小无关, 总是发蓝色光。发光二极管的寿命也长。这种与大密度的缺陷无关而能有效地发光, 是 GaN 所独有的特性。在 GaAs 或 InP 激光器的情况下, 减少缺陷是至关重要的, 与此相比, GaN 是完全不同的。

这里, 氮化物系列半导体不仅是 GaN, 而且还意味着 AlN、InN、或将 GaN 和 AlN 和 InN 的混合晶体薄膜重叠起来构成的发光元件, 但并不广泛意味着含有氮的一般的半导体。虽然 GaN 是主体, 但也包含一部分 AlN, 所以只说 GaN 是不正确的。然而氮化物系列半导体的主体毕竟是 GaN。

迄今, 利用氮化物系列半导体的发光元件用蓝宝石作为衬底。采用 MOCVD 法, 使 GaN 薄膜在蓝宝石衬底上外延生长, 制成元件。

使用的原料是有机金属 Ga 和氨，使它们直接反应。为了制作 n 型外延膜，在原料中添加硅烷气 SiH_4 。Si 作为 n 型掺杂剂。

由于载置 GaN 薄膜，所以最好是 GaN 衬底。但，由于没有 GaN 衬底，不得已而制作以蓝宝石为衬底的 GaN 系列蓝色发光二极管或激光器。蓝宝石是一种非常稳定的衬底材料。不仅化学性质稳定，而且耐高温性能好。虽然与 GaN 的晶格常数有很大的不同，但能较容易地获得具有实用程度的特性的 GaN 外延生长膜。蓝宝石的价格比较便宜。是一种容易获得的材料。由于这个原因，GaN 发光元件的衬底基本上都是蓝宝石。在研究阶段研究了采用蓝宝石以外的物质的可能性，但作为制成品的 GaN 发光元件的衬底无一例外地都是蓝宝石。

可是蓝宝石衬底也有缺点。最大的缺点是没有解理面。还有一个难点是非常硬。在制作激光器的情况下，作为共振器的发射镜最好使用解理面。在 GaAs 激光器或 InP 激光器中，将天然的解理面用于共振器。解理面能容易且完好地被切断而成为镜面。由于是解理面，所以反射率高。蓝宝石由于没有解理面，所以要用刀具强制地切成适当的面。难以切断，很费事。而且在切断面上有凹凸，所以需要通过研磨来提高反射率。将它作为共振反射镜。由于是研磨而成的面，所以不如解理面。反射率低、阈值电流高、损失大。这是半导体激光器情况下的缺点。

在制作发光二极管的情况下，由于是面发光，所以不需要共振器。可是由于蓝宝石没有解理面，所以切割难、成本高。在发光二极管的情况下也存在切断难的问题。如果有天然的解理面，就能相当容易地从晶片分离成芯片。缺少解理面是蓝宝石衬底的最大问题。

因此，正在研究将具有解理面的 SiC 作为衬底用的问题。SiC 的晶格常数近似于 GaN，较硬，也有耐热性能，使 GaN 在它上面生长。由于有解理面，所以能自然劈开。可是这个问题尚停留在研究阶段。SiC 是一种价格极高的材料，不能大量地制造，难以供给。如果将 SiC 作为衬底，会增加成本，不能批量地生产以 SiC 为衬底的 GaN 发光

元件。取代以已经普遍使用的蓝宝石为衬底的 GaN 元件的可能性很小。

如果采用蓝宝石衬底,则由于 GaN 和蓝宝石的晶格常数不同,所以有在外延层中产生许多位错的问题。在现在市售的 GaN 器件中的 GaN 外延层中,包含着 10^9 cm^{-2} 左右的高密度的位错。在 GaAs 衬底的情况下,例如在采用提拉法制作的衬底中,有 10^4 cm^{-2} 左右的位错,外延层中的位错密度小。因此由于缺陷密度过高而谋求无位错化。GaN 即使有 10^9 cm^{-2} 的密度高得吓人的缺陷,但仍具有作为发光二极管的功能,可以说是一种不可思议的材料。可是在 GaN 激光器的情况下,这样高的缺陷密度恐怕会认为极大地限制了寿命。因为在激光器的情况下,驱动电流密度大,发热也明显增大。

在 GaN 蓝色发光元件中, GaN 外延层中的缺陷密度之所以达到 10^9 cm^{-2} ,原因之一是衬底是蓝宝石。由于衬底是蓝宝石,所以引起薄膜为 GaN 的异质外延生长。晶体结构也不同,晶格常数也不同。密度这么高的缺陷,在发光二极管的情况下也无妨。寿命足够长。可是在激光二极管的情况下,由于电流大,发热也厉害,由于缺陷处的发热不均匀,缺陷有扩大的可能性。通过在蓝宝石上形成其缺陷比后文所述的 ELO(Epitaxial Lateral Overgrowth 外延横向生长)低的 GaN 层,在它上面形成激光元件结构,确认了能延长寿命。

使用蓝宝石衬底,制作缺陷较少的 GaN,这是方向之一。最近,按照这样的方针,进行了这样的试验,即,将具有条纹状窗的掩模附加在蓝宝石衬底上,使 GaN 在它上面生长。将它称为外延横向生长(ELO)。参见电子信息通信学会论文志 C-II, vol. J81-C-II, p58~64。

如果采用这种方法,则与现有的产品相比能降低缺陷密度。通过具有平行于单晶蓝宝石衬底的晶轴的几个长窗(条纹窗)的掩模,使 GaN 生长。设该方向为 y ,窗的长度可以简单地表示成 $x=k\Delta$, $x=(k+\varepsilon)\Delta$ (k 为整数, Δ 为 x 方向的周期, $\varepsilon\Delta$ 为窗宽度)。即条纹的方向为蓝宝石的 $[11-2]$ (即 $[11\bar{2}]$, 下同) 或 $[1-10]$ 方向。在使用抑制生

长的材料时，在掩模上不生长 GaN。于是，先在长窗上露出的蓝宝石衬底面上生成独立的核，从该核生长 GaN。其方位由蓝宝石衬底的晶体方位决定。如果生长得将掩模的平行窗添满，在其上方晶体再继续生长。生长面从高出掩模以上的晶体开始沿横向延伸，在掩模上也引起结晶生长。

如果继续生长，则沿与窗的长度方向相垂直的方向生长的来自相邻窗的 GaN 晶体不久就会将边界连接起来。其方位同样由蓝宝石衬底决定。就是说 GaN 是单晶。相邻窗之间的晶体在连接起来之前，内部应力小，在到此为止的生长过程中，不太会产生缺陷。相邻晶体连接起来时，产生应力形变的比例很小。能重叠更厚的 GaN 结晶，还能减少缺陷。

利用条纹掩模制作的 GaN/蓝宝石晶体是一种缺陷密度小的晶体，蓝宝石是一种化学性质和耐热性能稳定的物质，且是不将蓝宝石除去的方法。虽然也考虑了通过研磨而将蓝宝石除去的方法，但由于后文所述的弯曲问题，所以难以研磨。结果只能将蓝宝石贴上去直接使用。于是，与现有的蓝色发光元件一样，存在着不能劈开的问题。由于蓝宝石衬底和 GaN 薄膜的热胀系数不同，所以存在衬底发生弯曲的问题。如果衬底弯曲，则不能利用光刻技术准确地描出图形。抗蚀剂上画的图形变形。存在不能适应器件制作工序的难点。这样的问题不能通过在蓝宝石上直接附加复合衬底的方法来解决。

GaN 元件的衬底不管怎么说还是 GaN 最好。如果在 GaN 单晶上进行 GaN 外延生长，则缺陷密度会降得更低。由于 GaN 有解理面，所以能通过劈开来切断芯片。容易切割。而且切开解理面后就能获得镜面，能提高激光器的性能。不管从机械相容性来看，还是从物性相容性来看，GaN 衬底都比蓝宝石衬底好。

可是既不能用丘克拉斯基法、也不能用布里兹曼法制作 GaN 晶体。由于这些方法能一边维持液相和固相的平衡状态，一边进行结晶生长，所以能形成大型晶体。由于不能使用这些适合于制造大型单晶的方法，所以不能制造 GaN 衬底。如果施加超高压，则能一边维持

平衡状态，一边生长。由于必须在高温下施加超高压，所以受容器的限制，只能生成小晶体。GaN 是不能从平衡状态进行大型结晶的材料。可是不管怎样，本发明者仍然考虑了能制造 GaN 衬底。

本发明者出于这样的信念，设计了在 GaAs 衬底上通过 ELO 使 GaN 生长，然后将 GaAs 衬底刻蚀掉的新的 GaN 衬底的制作方法。将掩模材料附加在适当方位的 GaAs 衬底上，利用光刻技术设置条纹状或点状窗。在设置条纹状窗的情况下，有容易发生弯曲的缺点，又有生长速度快的优点。开设曲折点状的窗具有弯曲小的优点。因此，本发明的氮化镓单晶衬底能用上述的任何一种方法获得。这里说明曲折地设置点状窗的情况。将窗开设在有一条边沿某方位的正三角形群的顶点位置。窗本身的形状是任意的。正三角形边长的大小也是任意的，最好为数微米。利用沿某方位 y 有一条边的正三角形将面添满，重要的是将窗设置在该正三角形的顶点处。

窗群呈分布在重复的正三角形图形的三角形顶点处的点状。通过这样的窗，使 GaN 在 GaAs 面上进行气相生长。气相生长法是使薄膜进行外延生长的技术。利用该技术能容易地获得大型的 GaN 衬底。

在本发明者申请的特愿平 9-298300 号、特愿平 10-9008 号中说明了横向生长法。将掩模附加在 GaAs (111) A 面或 B 面上，设想正三角形群沿 $[11-2]$ 方向有一条边，将窗设置在该三角形顶点处。图 1 表示掩模窗的配置方法。所说的 (111) A 面是 Ga 原子在面上排列的面。关于结晶方位的负量通过在数字上附加“-”来表示，但由于在专利说明书中不能这样表示，所以将“-”加在数字前。与 GaAs (111) A 面正交的两个轴是 $[11-2]$ 和 $[1-10]$ 。这里，按照 $y=[11-2]$ ， $x=[1-10]$ 的样式在 (111) 面上取坐标。假设三角形的一边为 d ，则窗为：

$$\text{第一群} \quad x=3^{1/2} k d, \quad y=h d \quad (1)$$

$$\text{第二群} \quad x=3^{1/2} (k+0.5)d, \quad y=(h+0.5)d \quad (2)$$

式中， k 、 h 都是整数。一个窗有 6 个接近的窗。其方向的单位矢量为 $(\pm 3^{1/2}/2, \pm 1/2)$ 、 $(0, \pm 1)$ 。

如果将窗开设在正三角形的顶点处，使 GaN 从 GaAs 面生长，则产生以窗为独立的核，以 c 轴为上，使 GaAs[1-10]方向和 GaN[1-210]方向平行生长。朝向与 GaAs 的结晶方位相同的方向生长。不在掩模上生长。如果只是窗的厚度生长，则 GaN 环绕着窗横向生长。环绕某个窗时有 6 个最近的窗。由于朝向最近的窗等速结晶生长，所以结晶扩展成正六边形。图 2 表示其生长的中间状态。GaN 从窗开始以正六边形的形式生长开来。就是说结晶的前端面平行于最接近的原子之间引线部分的垂直平分线。由于结晶以正六边形的形态从全部窗扩展开来，所以在其一周结晶同时接触。图 3 示出了这一情况。重要的是几乎同时接触。此后结晶继续生长，以便向上增加厚度。

反过来说，通过反复形成正六边形而覆盖了衬底面时，将正六边形的中心位置作为窗。在 GaAs (111) A 面上 GaN 产生核，扩展成六边形时，其一边垂直于 y 轴。其余的边与 y 轴呈 30° 。在 (111) A 面上生长成正六边形，但其一边与 [11-2] 垂直。其余的边为 [2-1-1]、[-12-1]。其方位都是 GaAs 结晶方位。

在它上面外延生长的 GaN 的方位与此不同。GaAs 是闪锌矿型立方晶系。GaN 是六方晶系，所以用 4 个参数 (k、l、m、n) 表示方位。其中 k、l、m 是一个平面的参数，不独立。面切割互相构成 120° 的主轴 (设为 a、b、d) 时，将该轴切断的值的倒数就是 k、l、m。有 $k+l+m=0$ 的规则。n 是切割 c 轴的值的倒数。c 轴垂直于这些面 (a、b、d 面)，围绕 c 轴有 6 次对称性。使 GaAs 的 [111] 轴和 GaN 的 c 轴平行地进行结晶生长。由于 GaAs (111) 面有 3 次对称性，所以沿 6 次对称性的方位将 GaN 载于它上面。GaN 的 c 轴垂直于 GaAs (111) 面。GaN (0001) 面平行于 GaAs (111) 面。GaN [10-10] 平行于 GaAs 的 [11-2] 方向 (y 轴)。GaN [1-210] 平行于 GaAs 的 [-110] 方向 (x 轴)。

本发明者开发了采用这样的 ELO 方法的 GaN 衬底的制造过程，成功地在 GaAs 衬底上生成出相当厚的 GaN 单晶。然后将 GaAs 衬底刻蚀掉，获得了独立的 GaN 膜。

图 4 表示 GaN 的外延生长过程。图 4(1)表示将掩模附加在 GaAs 衬底上并开设了窗的状态。图 4(2)表示在低温下使 GaN 缓冲层在掩模窗的部分上生长的状态。图 4(3)表示进一步淀积 GaN, 使厚度增加。在低温下生长的缓冲层虽然是微晶体的 GaN, 但在高温下在使 GaN 生长的过程中由于形成重叠层缺陷多的晶体, 所以不表明缓冲层。需要花费时间制作外延生长厚的晶体。此后将 GaAs 刻蚀掉。通过研磨除去掩模部分。通过这样处理来制作独立的 GaN 晶体。有足够的厚度之后构成 GaN 衬底。由于迄今为止尚不存在大型 GaN 单晶, 所以不能制成衬底, 但采用该发明却具有实现 GaN 衬底的可能性。可是, 即使获得了独立的膜, 也还存在厚度、强度、大小、弯曲等需要克服的问题。

这里采用的是传导型。现有技术中采用 MOCVD 法制作 GaN 薄膜。由于使 GaN 外延生长层呈 n 型, 所以掺杂了 Si。最容易获得含有 Si 的气体化合物的物质是硅烷气 (SiH_4)。可是硅烷气是一种容易爆炸的危险气体。尽可能不使用。希望找到一种较安全、且激活率高的 n 型掺杂剂。

GaN 外延生长层通常表现为非掺杂 n 型的传导型。这里采用横向生长法制作的 GaN 虽然也是非掺杂的, 但表现为 n 型的电子传导型。

不掺杂, 可是怎样才能呈 n 型呢? 决定非掺杂 GaN 的传导型的东西又是什么呢? 进一步说, 怎样增减载流子浓度呢? 这就是本发明的课题。n 型传导的原因何在? 有各种可能。是晶格内的空位吗? 由于混入了氢? 是碳原子的缘故吗? 还是由于作为杂质混入了其他的元素?

不能说故意不加杂质时就能形成纯半导体 ($n=p$)。即使不掺杂, 多半呈什么样的传导型呢。不掺杂 Si 呈 n 型。如果 GaAs 故意不加杂质, 则呈 n 型。如果 GaN 不掺杂, 则呈 n 型半导体。不加掺杂剂怎么会成为 n 型的呢? 这一点还不明确。本发明的第一个目的在于提供一种明确地进行不掺杂却呈 n 型 GaN 的传导机制的控制方法。第二个目的在于提供一种控制了 n 型载流子浓度的 GaN 单晶。

使 GaN 晶体呈 n 型的物质是氧。即使不掺杂氧，气体中作为杂质也含有氧。本发明者查明了氧在 GaN 晶体中起着提供电子的 n 型掺杂剂的作用。

例如，在用 HVPE 法（卤化物气相生长法）使 GaN 外延生长的情况下，原料为金属 Ga、氯化氢 HCl、氨 NH_3 。原料中应不含氧。虽然如此，但 GaN 外延层呈 n 型。是原料气中作为杂质含有的氧使 GaN 呈 n 型的。

氧在 GaN 晶体中是 n 型掺杂剂，即使故意不加氧，也呈现出 n 型的传导性。为了自行形成 GaN 的传导型，必须严格地控制原料气等中含有的氧杂质。原料气中作为杂质出乎意料地含有大量的氧。如果氧特别是在 GaN 中什么作用也没有的话，那么混入氧就什么影响也没有。可是根据本发明者的实验，氧能起 GaN 的 n 型掺杂剂的作用。

因此，作为 n 型 GaN 衬底，采用氧作为掺杂剂。这是本发明的核心。如后文所述，作为 n 型掺杂剂，氧呈现出 100% 的激活率。这就是为什么说氧作为 n 型掺杂剂好。可能是形成的施主能级浅的原因。

而且氧在大范围内呈现出高的激活率。在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的范围内，氧是 n 型掺杂剂，激活率高。因此所获得的 n 型衬底的载流子浓度为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。

在作为原料气使用有机金属的情况下，具体地说，有 MOCVD、以及有机金属气相生长法等，在此情况下，已知通过甲基的分解，碳被取入晶体中，碳作为杂质而存在。根据本发明者的研究结果，弄清了在电气特性中，碳对于载流子的发生是不稳定的，随着生长条件的不同，发生 n 型载流子而成为施主。另外，根据本发明者的研究结果，弄清了如果碳浓度高达 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上，则光致发光强度下降。在这些情况中，弄清了为了有效地发挥氧载流子的功能，最好将碳浓度控制在 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下。在 GaAs 衬底上生长时，该控制是可能的。

图 1 是表示将 GaAs (111) A 面作为衬底，附加在它上面的掩模

窗的配置情况的掩模局部平面图。

图 2 是表示如果使 GaN 从掩模上外延生长, 则当超过掩模厚度生长时, GaN 以正六边形的形态扩展到掩模上的掩模平面图。

图 3 是表示超过掩模厚度生长的正六边形的 GaN 晶体与从相邻的窗生长的正六边形的 GaN 接触后无间隙地将掩模添满的平面图。

图 4 是表示 GaN 的外延生长过程的示意图。(1)是将 GaAs 加在衬底上的示意图。(2)是使 GaN 缓冲层在掩模窗的部分上生长的示意图。(3)是再淀积 GaN 的示意图。(4)是将刻蚀层除去后的示意图。

图 5 是 HVPE 法(卤化物气相生长法)的装置的示意结构图。

图 6 是 GaN 晶体中氧浓度(cm^{-3})和载波子浓度(cm^{-3})的关系图。

作为 GaN 的外延生长法已知有 4 种。

1. HVPE (Halide Vapor Phase Epitaxy) 卤化物气相生长法
2. MOC (Metallorganic Chloride Vapor Phase Epitaxy) 有机金属卤化物气相生长法
3. MOCVD (Metallorganic Chemical Vapor Phase Deposition) 有机金属 CVD 法
4. 升华法

卤化物气相生长法以 Ga 金属为原料。通过 $\text{Ga} + \text{HCl} \rightarrow \text{GaCl}$ 反应, 暂时制成 GaCl, 通过氨 NH_3 和 GaCl 反应, 生成 GaN。制作的 GaCl 作为卤化物。MOC 以 Ga 的有机金属 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 为原料。通过 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{GaCl}$ 的反应, 制成 GaCl。通过氨 NH_3 和 GaCl 反应, 合成 GaN。因此在 900°C 以上的高温下, 在 GaAs 衬底上使高品质的 GaN 进行外延生长, 这是本申请人申请的方法。

MOCVD 法以 Ga 的有机金属 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 为原料。和 CH_3 直接反应, 引起 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{GaN}$ 的反应。采用与现在差不多的该方法进行 GaN 的外延生长。

本发明适合于方法 1、2。但也弄清了不适合于最普遍采用的方法

3 的 MOCVD 法的原因。该方法在原料中使用有机金属 Ga。而且没有暂时制作 GaCl 的工序。因此, 作为有机金属构成元素的碳混入 GaN 外延层。换句话说, 将碳浓度保持在 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下, 且获得高品质的 GaN 时, 用 MOCVD 法时生长速度太慢, 在成本上不能与 HVPE 法、MOC 法竞争。的确, 碳也起 n 型或 p 型杂质的作用。如果含碳, 则有时电子数 (n 型载流子) 和氧数之间的正比关系不成立。氧起 n 型掺杂剂的作用, 电子和氧数成比例是碳几乎不存在 (10^{18} cm^{-3} 以下) 的情况。在 GaN 中碳和氧具有什么样的关系还不清楚。可是碳相当少则是由氧决定的 n 型载流子控制条件。

因此, 本发明适合采用由 GaCl 生成 GaN 的 HVPE 法或 MOC 法。都是在 GaN 中不含碳或含量极少时, 氧掺杂剂和载流子数才成比例。为了有意地利用氧掺杂量控制 n 型载流子, 必须能准确地规定原料中的氧的量。原料精制后, 将氧、水除去。氧、水达到检测限度以下时, 精制后使原料中含有所希望的载流子数的氧。

为了掺杂氧, 可以利用氧气、水等。任何原料气中只要含有氧气、水即可, 但当然有原料气适合不适合的问题。使用 MOC 或 HVPE 或 HCl 气体。实际上作为氢+HCl 用。氨 NH_3 也是气体。这三种气体原料中, HCl 中含有的氧、水最有效。如果 HCl 中含有氧、水, 则与金属 Ga、有机金属 Ga 反应后, 形成 Ga_2O , 因此可以认为被有效地取入 GaN 晶体中。

另外, 作为掺杂氧的有效方法, 还确定了含有氧和水的 NH_3 气体的效果。用氢气稀释 NH_3 气体, 成为 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 。在该气体中, 加入气体的氧或水。通过把含有氧、水的氢气和氨气混合, 容易实施本方法。

采用本发明, 对于 GaN 晶体可以高精度地进行电气传导性的控制。氧浓度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的范围内, 能制作 n 型载流子浓度在 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的范围内的 GaN 晶体。氧浓度、载流子浓度最好为 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。为 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 就更好。最好是载流子浓度高而电阻率低。另一方面, 如果氧浓度过高, 会降低结晶性能。

以往是采用 MOCVD 法在蓝宝石衬底上制作 GaN。这时 n 型掺杂剂是 Si。硅烷气 (SiH_4) 被用作掺杂气。可是硅烷气是一种危险气体。本发明不使用这样的危险气体也能制作 n 型 GaN 晶体。但是 Si 从玻璃容器混入 GaN 单晶中。其量难以控制。重要的是降低 GaN 中的 Si 含量。有必要降低到 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下。

[实施例 1: GaN / GaAs: HVPE 法, 3 种 HCl 气]

在 GaAs (111) A 面上同样地形成了 SiO_2 绝缘膜。用光刻法形成了有规则地设有多个点状窗的掩模 (图 1)。一个点状窗是 2 微米见方。沿 GaAs 衬底的 $\langle 11-2 \rangle$ 方位、以 4 微米的间距 ($=d$) 排成一行。从该行距离 3.5 微米 ($=3^{1/2}d / 2$) 的位置错开半个间距, 以同样的间距排成另外一行点状窗。制作配置了以下同样重复的点状窗。就是说, 如果将点状窗的中心连接起来, 则构成沿 $\langle 11-2 \rangle$ 方向具有一边的边长 4 微米的正三角形。

此后, 用 HVPE 法, 在约 490°C 的低温下, 在掩模 / GaAs 上形成了由 GaN 构成的厚为 80nm 的缓冲层。进一步升温, 在 $920^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ 的高温下, 形成了厚约 200 微米的 GaN 外延层。

总之生长条件为:

(GaN 缓冲层)	490°C	80nm
(GaN 外延层)	$920^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$	200 微米

在该生长的初期, 在掩模窗 (2 微米见方) 中的 GaAs 表面上产生独立的 GaN 晶核。GaN 的结晶在掩模上沿表面方向从核逐渐地扩展开来, 但由于核和方位一致, 所以与衬底 GaAs 呈一定的方位关系 (图 2)。按照晶体的对称性扩展成六边形。晶体方位与窗内的晶体方位一致。从相邻的窗独立生长的 GaN 晶体不久就彼此相接触 (图 3)。从呈正三角形排列的窗等速地扩展成六边形, 彼此相接触, 所以接触面呈蜂巢状的六边形重复开来。然后再增加膜的厚度。

在该实施例中, 所说的 HVPE 法是将装入了金属 Ga 的舟皿收容在常压的反应炉内部, 将 Ga 舟皿加热到 800°C 以上, 使 HCl 气流入, 合成 GaCl , 与流到衬底附近的 NH_3 反应, 使 GaN 在衬底上生长。载

流子气体全部是氢。

图 5 中示出了简单的装置结构。在纵向长的反应炉 1 的周围设置着圆筒状的加热器 2。原料气入口管 3、4 从反应炉 1 的上方插入。在较短的原料气入口管 3 的正下方有 Ga 容器 5。容器中收容着呈熔融状态的 Ga 6。在反应炉 1 的下方，利用轴 8 升降旋转自如地支撑着基座 7。GaAs 衬底 9 被放置在基座 7 上。在反应炉 1 的下方有排气口 10，利用真空排气装置抽出空气。将 $\text{HCl}+\text{H}_2$ 气体从原料气入口 3 导入。使它与呈熔融状态的 Ga 6 反应。将氨 $\text{NH}_3 + \text{H}_2$ 气体从原料气入口 4 导入。

反应式为 $2\text{Ga}+2\text{HCl}\rightarrow 2\text{GaCl}+\text{H}_2$ 。以金属 Ga 为原料。由于气体中没有金属，所以利用氯化氢暂时制作 Ga 的氯化物 GaCl。在高温下它变成蒸汽，能利用氢输送。由于使用 Ga 的氯化物原料，所以称为氯化物 VPE。变成 $\text{Ga}\rightarrow\text{GaCl}$ 不使用有机金属。外延法的不同之处在于给出 Ga 的形态不同。使用气体氨 NH_3 作为氮原料。其他方法与使用氨的情况相同。

这里，使用以下 3 种 HCl 气体。

- (a) 含有约 2000ppm 作为杂质的水的 HCl 气
- (b) 含有约 150ppm 作为杂质的水的 HCl 气
- (c) 反复进行精制的高纯度的 HCl 气

如上所述，HCl 气中作为杂质通常含有氧、水，为了除去氧、水，必须反复进行精制若干次。

将 GaAs 晶片从反应炉取出后，GaN 膜形成呈镜面状的连续膜。其结构为 GaN/ GaAs，将其放入王水中，能将 GaAs 衬底溶解掉，剩下的是 GaN 膜。其厚度约为 200 微米，是独立的膜，这样就获得了 GaN 独立膜，能作为晶体生长等用的单晶 GaN 衬底。

按照有关 HCl 的(a)~(c)所述的条件，制作多个 GaN 衬底，测定了氧浓度 O 和载流子浓度 n。在输出惰性气体的离子时，产生二次离子，研究了产生量与质量的关系，这样来求得存在于表面上的元素的比率。通过测定 Hall 来决定载流子浓度。

精制的 HCl 气中也含有氧、水。另外作为载流子气的氢中也含有少许氧、水。作为氮气源的氨中也含有少量的氧、水。由于这样的原因，即使是使用了(c)中的 HCl 的 GaN，仍然含有少量的氧。

[实施例 2: GaN / GaAs: HVPE 法，水加 HCl 气]

采用与实施例 1 相同的方法，在 GaAs 衬底上制作了 GaN 晶体。就是说，使用掩模，利用 HVPE 法，生成 GaN 缓冲层和 GaN 外延层，这一点是相同的。不同的是 HCl 气少。HCl 气与作为载流子的氢气一起供给 Ga，但载流子气中含有水。通过将水加在气体中，能够故意地使 GaCl 中含有氧。

(d) 反复进行精制的高纯度的 HCl 气

(e) 利用氢气使加入了超纯水的起泡器发泡的湿润氢

将按适当的比率把这两种气体混合后的气体(d+e)作为 HCl 气利用。将水对 HCl 的比率变为在 3000ppm 以下的范围内。就是说，在 $H_2O/HCl=0\sim3000ppm$ 的范围内连续变化。在最初的 $2Ga+2HCl\rightarrow 2GaCl+H_2$ 的反应中，氧混入 GaCl 的一部分。为了将氧作为掺杂剂利用，弄清了也可以使用水。

[实施例 3: GaN / GaAs: HVPE 法，水加 HCl 气]

采用与实施例 1 相同的方法，在 GaAs 衬底上制作了 GaN 晶体。使用具有呈正三角形分布的窗的掩模，利用 HVPE 法，生成 GaN 缓冲层和 GaN 外延层，这一点是相同的。不同的是氯化氢(HCl)气少。故意地将氧气混入 HCl 气中。通过使 HCl 气中含有水，能故意地使 GaCl 中含有氧。

(f) 反复进行精制的高纯度的 HCl 气

(g) 高纯度氧气

将按适当的比率把这两种气体混合后的气体(f+g)作为 HCl 气利用。将水对 HCl 的比率变为 3000ppm 以下的范围。就是说，在 $O_2/HCl=0\sim3000ppm$ 的范围内连续变化。在最初的 $2Ga+2HCl\rightarrow 2GaCl+H_2$ 的反应中，由于有氧，所以氧混入 GaCl 的一部分。

[实施例 4: GaN / GaAs: HVPE 法，水加 NH_3 气]

采用与实施例 1 相同的方法，在 GaAs 衬底上制作了 GaN 晶体。就是说，使用掩模，利用 HVPE 法，生成 GaN 缓冲层和 GaN 外延层，这一点是相同的。不同的是用 NH_3 气。 NH_3 气与作为载流子的氢气一起使用，通过将水加氢气中，能够故意地使 GaCl 中含有氧。

(h) 反复进行精制的高纯度的 NH_3 气

(i) 利用氢气使加入了超纯水的起泡器发泡的湿润氢

将按适当的比率把这两种气体混合后的气体(h+i)作为氨气使用。另外，无须使氢载流子气体全部通过起泡器，只有一部分通过也是可以的。起泡器的温度变化，氨气中的含水量就变化。结果使得氨气中的含水量在 5~50ppm 的范围内变化。由于使用 NH_3 气的量比 HCl 气大，所以氨气中的水量可以减少。

[实施例 5: GaN / GaAs: HVPE 法，氧加 NH_3 气]

采用与实施例 1 相同的方法，在 GaAs 衬底上制作了 GaN 晶体。使用掩模，利用 HVPE 法，生成 GaN 缓冲层和 GaN 外延层，这一点是相同的。不同的是用 NH_3 气。使用其中混有微量氧的 NH_3 气。使用的氨气中氧含量为 10ppm、100ppm。由于使用的 NH_3 气的量比 HCl 气大，所以氨气中的氧量可以减少。

图 6 表示实施例 1~实施例 5 的 38 种试料的氧浓度/载流子浓度的测定结果。这里所说的载流子是电子。横轴表示氧浓度 $O(\text{cm}^{-3})$ 。纵轴表示载流子浓度 $n(\text{cm}^{-3})$ 。斜对角线是直线 $O=n$ 。在该直线的少部分上排列着测定点群。下侧有 4 点。在 $O=n$ 的直线的上侧有 32 点。测定点大体上平行于直线 $O=n$ 排列，意味着氧是 n 型掺杂剂。另外由于大致上 $O=n$ ，所以氧掺杂剂几乎放出全部电子，意味着激活率达 100%。不仅如此，由于多半为 $O < n$ 的测定点，所以氧激活率表观上超过 100%。

为什么会超过 100%，原因还不清楚。可以认为是由 SIMS 分析位置和 Hall 测定位置之差引起的分布造成的差异等。可是根据图 6 中的测定结果，可以说载流子浓度 n 与氧浓度 O 成正比。就是说，能利用氧浓度控制载流子浓度。能将载流子浓度控制在 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3} \sim$

$1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的大范围内。

在半导体研究中，载流子浓度频繁测定的对象并不是氧浓度。所以提供载流子的掺杂剂是什么，还不清楚，可是测定氧浓度进行观察能多少有些明白。即使使用氧的比率为一定的 a~c 中的任意一种 HCl 气，被取入 GaN 衬底内部的氧量也不一样。除了作为原料的 HCl 中的氧量以外，还存在着决定混入晶体中的氧的参量。GaN 的生长温度 T、生长速度 v 对氧浓度都有很大的影响。另外即使是在同样的条件下生长，面内的氧浓度也有差异。

以上结果是由 HVPE 法（卤化物气相生长法）获得的。除此以外，即使采用有机金属氯化物气相生长法（MOC: Metallorganic Chloride），在 GaAs 衬底上使 GaN 晶体生长作为独立膜，也能发现同样的关系。这是将 HCl 气放在 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 中，暂时生成 GaCl，使它起氨 NH_3 的作用，制成 GaN。在制作 GaCl 的阶段排除碳，被取入 GaN 晶体中的量很少。

本发明最先弄清了氧在 GaN 中起 n 型掺杂剂的作用，激活率接近 100%。通过控制被取入 GaN 晶体中的氧量，能制作载流子浓度为任意的 n 型 GaN 衬底。由于不将 Si 作为掺杂剂，所以不需要使用危险的硅烷气。安全性高。

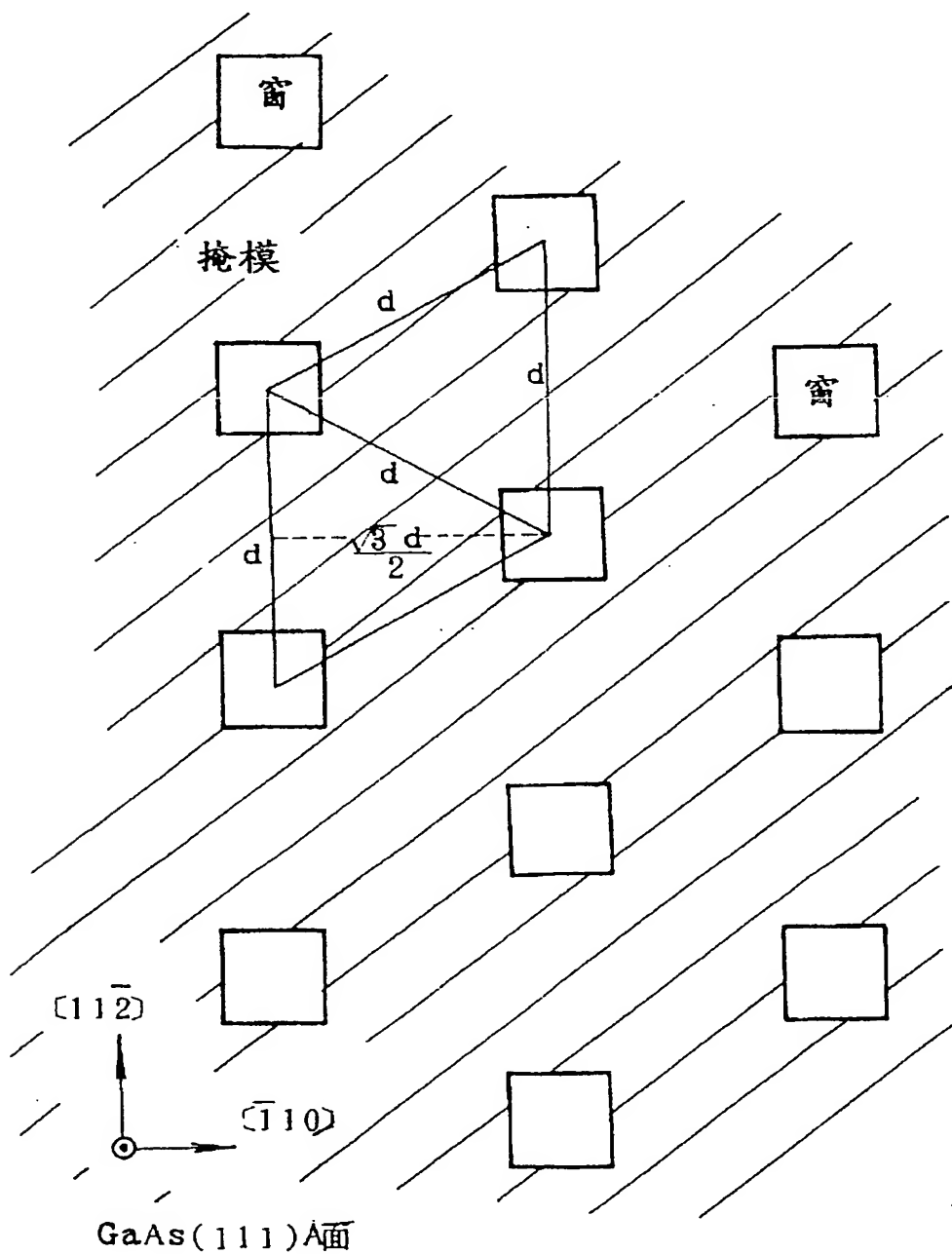


图 1

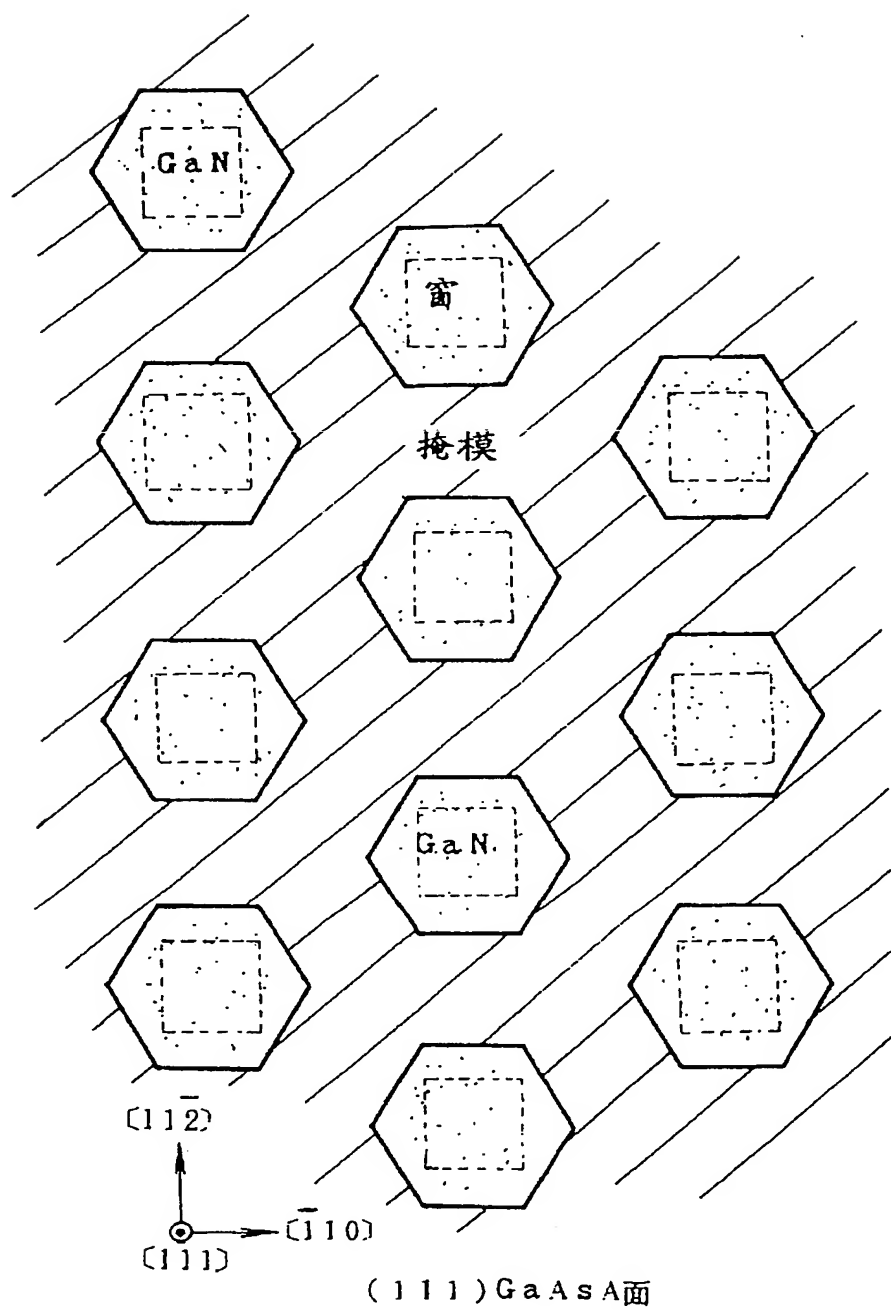


图 2

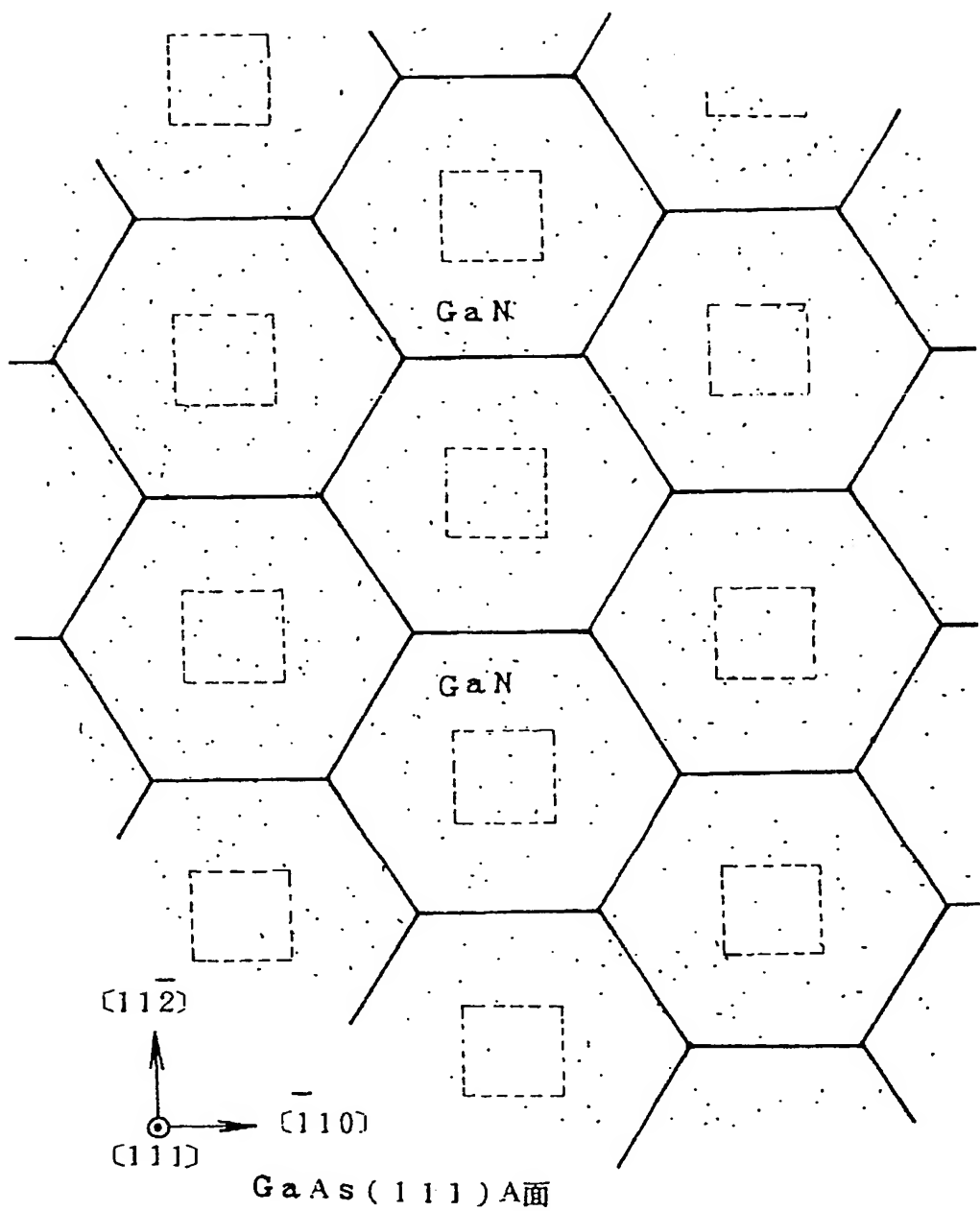


图 3

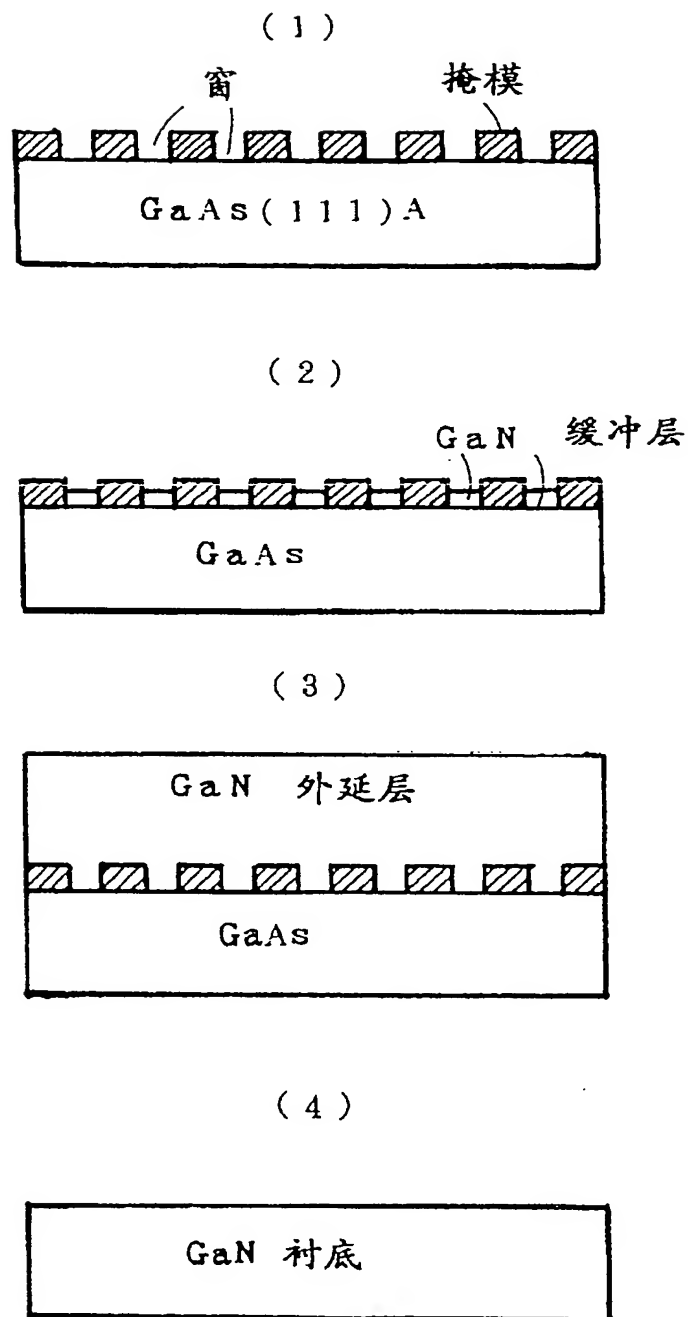


图 4

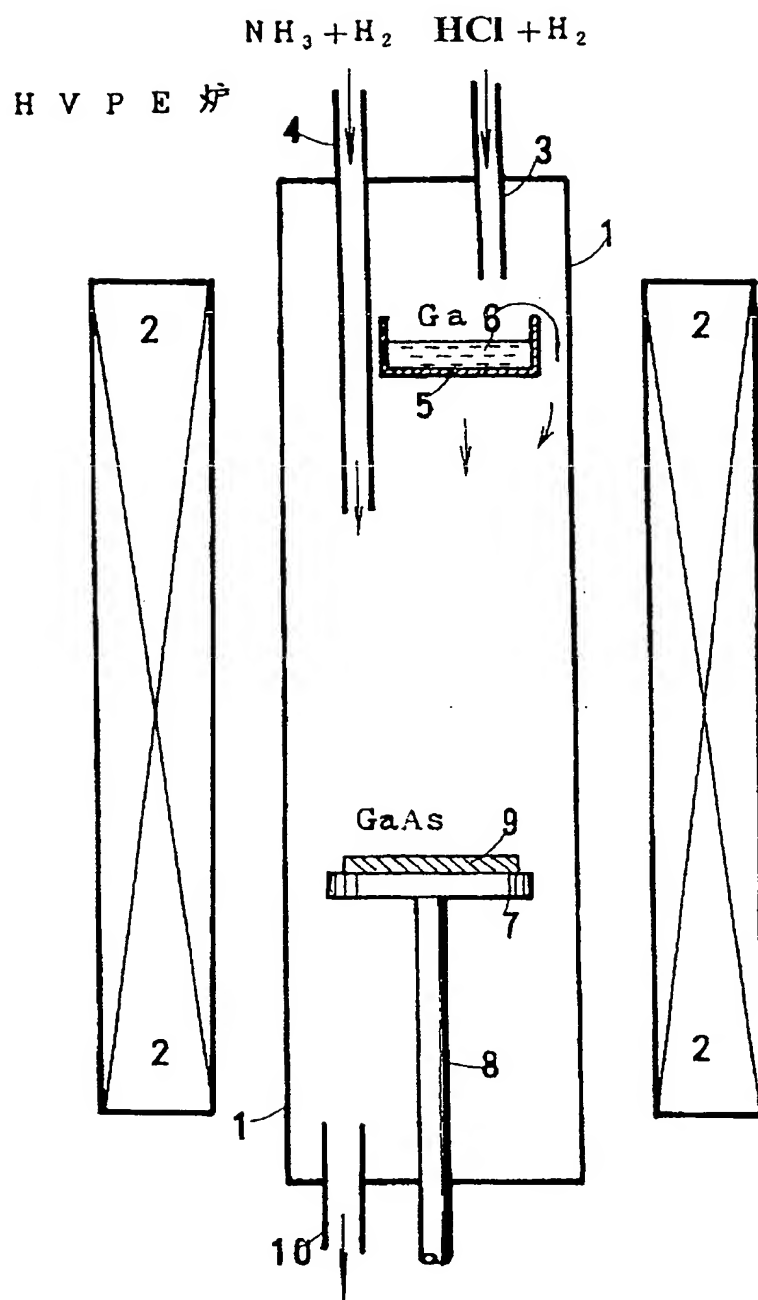


图 5

GaN 晶体中的氧浓度和载流子浓度的关系

载流子浓度
(cm^{-3})

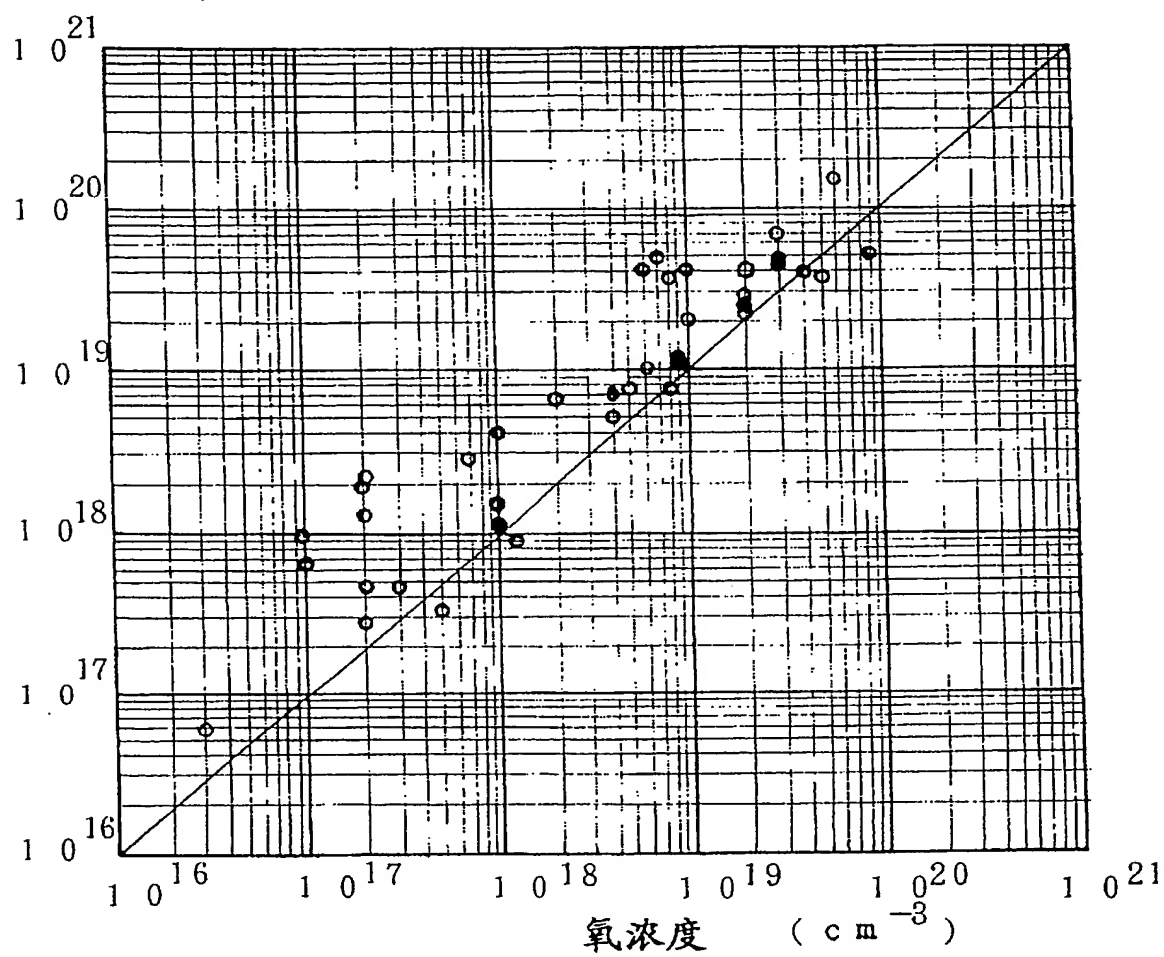


图 6